

⑪ Publication number:

0 339 418
A2

⑫

EUROPEAN PATENT APPLICATION

⑳ Application number: 89106818.1

㉔ Date of filing: 17.04.89

㉑ Int. Cl.⁴: **C07C 103/737 , A01N 37/24 ,
A01N 53/00 , C07D 319/06 ,
C07D 309/08 , C07D 305/08 ,
A01N 43/32 , A01N 43/16 ,
A01N 43/20**

㉓ Priority: 29.04.88 DE 3814505

㉕ Date of publication of application:
02.11.89 Bulletin 89/44

㉖ Designated Contracting States:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

㉗ Applicant: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

㉘ Inventor: **Krüger, Bernd-Wieland, Dr.**
Unterboschbach 19

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Inventor: **Sasse, Klaus, Dr.**

Pützweg 13

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Inventor: **Hagemann, Hermann, Dr.**

Kandinsky-Strasse 52

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Inventor: **Marhold, Albrecht, Dr.**

Carl-Duisberg-Strasse 329

D-5090 Leverkusen 1(DE)

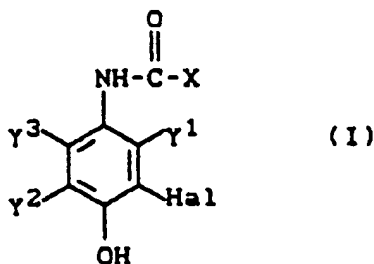
Inventor: **Brandes, Wilhelm, Dr.**

Eichendorffstrasse 3

D-5653 Leichlingen(DE)

㉙ Substituted anilides of the cycloalkyl- or heterocyclyl-carboxylic acids.

㉚ Substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der allgemeinen Formel (I)



EP 0 339 418 A2

in welcher

X, Y¹, Y², Y³ und Hal die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen, vor allem Pilzen.

Die neuen substituierten Cycloalkyl- bzw. Heterocyclylcarbonsäureanilide sind durch die Formel (I) definiert. Sie können nach Analogieverfahren hergestellt werden, z. B. aus geeigneten Aminophenolen mit geeigneten Carbonsäure-Derivaten.

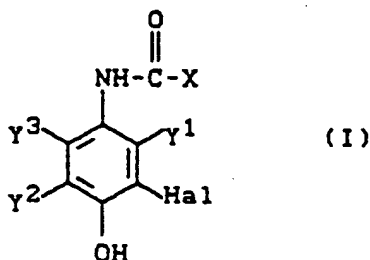
Substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von Pilzen.

Es ist bekannt, daß bestimmte Phenole gute fungizide Eigenschaften besitzen (vergl. W. Krämer in Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Ed. K.-H. Büchel, S. 143 ff, 1977, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, und darin zitierte Literatur).

Weiterhin sind viele Carbonsäureanilide mit fungizider Wirkung, insbesondere mit hoher Wirkung gegen Benzimidazol-tolerante Pflanzenpathogene, bekannt (vergl. EP 117 024, EP 125 901, EP 100 615).

Es wurden neue Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der allgemeinen Formel (I)



20 in welcher

X für gegebenenfalls Alkyl-substituiertes Cycloalkyl oder einen gegebenenfalls Alkyl-substituierten Heterocyclus steht,

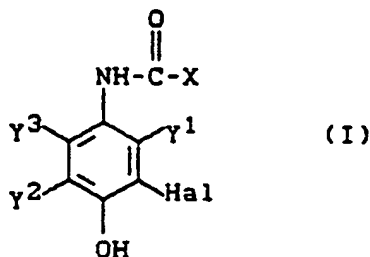
Hal für Halogen steht und

25 Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkyl, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkoxy oder gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkylthio stehen, gefunden.

Die substituierten Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der Formel (I) enthalten ein oder mehrere Asymmetriezentren und können somit in Form von Diastereomeren oder Diastereomeren-

30 gemischen vorliegen, die in unterschiedlichen Mengenverhältnissen anfallen. Vorwiegend fallen sie als Racemate an.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der Formel (I)



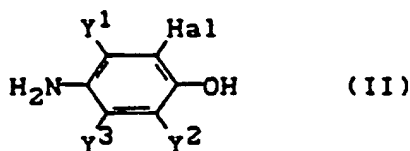
45 in welcher

X für gegebenenfalls Alkyl-substituiertes Cycloalkyl oder einen gegebenenfalls Alkyl-substituierten Heterocyclus,

Hal für Halogen und

50 Y¹, Y² und Y³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkyl, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkoxy oder gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkylthio stehen,

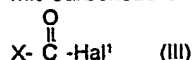
erhält, wenn man Aminophenole der Formel (II)



5

in welcher
Hal, Y¹, Y² und Y³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Carbonsäure-Derivaten der Formel (III)

10



in welcher

X die oben angegebene Bedeutung hat und
Hal¹ für Halogen, vorzugsweise Chlor, oder eine bei Acylierungsreaktionen gebräuchliche Abgangsgruppe,
vorzugsweise einen aktivierenden Esterrest, steht
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder
Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die substituierten Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der
Formel (I) u. a. eine hohe fungizide Wirksamkeit besitzen. Die neuen Verbindungen können auch mit
anderen bekannten, hochwirksamen Verbindungen in synergistischen Mischungen verwendet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substituenten im allgemeinen die folgenden
Bedeutungen haben.

Halogen kann, überall wo nicht anders angegeben, Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor, Chlor
und Brom bedeuten.

Alkyl, Alkoxy und Alkylthio stehen für einen Rest, der je Alkyleinheit 1 - 6, bevorzugt 1 - 4 und
besonders bevorzugt 1 - 3 Kohlenstoffatome hat, z. B. Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl, n-, sec-, iso- und
tert.-Butyl, Pentyl, n-Hexyl oder iso-Hexyl, Methoxy, Ethoxy, n- und iso-Propoxy, n-, sec-, iso- und tert.-
Butoxy, Pentoxy und Hexoxy, Methylthio, Ethylthio, n- und iso-Propylthio, n-, sec-, iso- und tert.-Butylthio,
Pentylthio und Hexylthio.

Halogenalkoxy bzw. Halogenalkylthio steht im allgemeinen für einen über Sauerstoff bzw. Schwefel
gebundenen, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen und 1 - 9
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen. Bevorzugt sind Reste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen und 1 - 5
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen. Ganz besonders bevorzugt sind Reste mit 1 oder 2 Kohlen-
stoffatomen und 1 - 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen. Beispielhaft seien genannt: Trifluor-
methoxy, Trichlormethoxy, Difluorchlormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorethoxy, Trifluorethoxy,
Tetrafluorethoxy, Pentafluorethoxy, Trifluormethylthio, Trichlormethylthio, Difluorchlormethylthio, Dichlor-
fluormethylthio, Difluorethylthio, Trifluormethylthio, Tetrafluorethylthio.

Halogenalkyl hat die Bedeutung von Halogenalkoxy.

Cycloalkyl steht im allgemeinen für einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 - 10 Kohlenstoff-
atomen. Bevorzugt sind Reste mit 3 - 7 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien genannt: Cyclopropyl,
Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclodecanyl.

Die Cycloalkylreste können ein- bis mehrfach substituiert sein. Als Substituenten seien Alkyl mit 1 - 6
Kohlenstoffatomen genannt.

Alkyl hat die bevorzugte und besonders bevorzugte Bedeutung, die bereits weiter oben gegeben wurde.

Heterocyclus kann für einen Rest mit 4 - 7 Ringgliedern, bevorzugt mit 4 - 6 Ringgliedern, stehen,
wobei außer Kohlenstoff ein oder mehrere Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten
sind. Bevorzugt sind 5- oder 6-Ringe mit einem oder zwei der genannten Heteroatome, vor allem
Sauerstoff, Beispielsweise seien genannt: Oxetanyl, Oxolanyl, Oxanyl, Dioxolanyl und Dioxanyl. Die
Heterocyclen können ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert sein durch Alkyl mit 1 - 6,
vorzugsweise 1 - 4 und besonders bevorzugt mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien
genannt: 3-Methyl-oxetan-3-yl, 2-Methyl-oxolan-2-yl, 2-Methyl-oxan-2-yl, 5-Methyl-1,3-dioxolan-5-yl, 2-Ethyl-
oxolan-2-yl, 2-Ethyl-oxan-2-yl, 5-Ethyl-1,3-dioxolan-5-yl.

Die erfindungsgemäßen substituierten Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide sind durch die
Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin
X für gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl
mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclohep-
tyl steht oder für einen Heterocyclus mit 4 - 6 Ringgliedern steht, wobei außer Kohlenstoff ein oder zwei

gleiche oder verschiedene Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff enthalten sind. Der Heterocycclus kann ein- bis sechsfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein,
Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,

5 Y¹, Y² und Y³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit je 1 - 4 Kohlenstoffatomen, für Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit je 1 - 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und mit 1 - 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht.

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

X für ein- oder zweifach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, für gegebenenfalls ein- oder zweifach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Oxanyl, Oxolanyl, Dioxanyl, Dioxolanyl oder Oxetanyl steht,

15 Y¹, Y² und Y³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen und

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht.

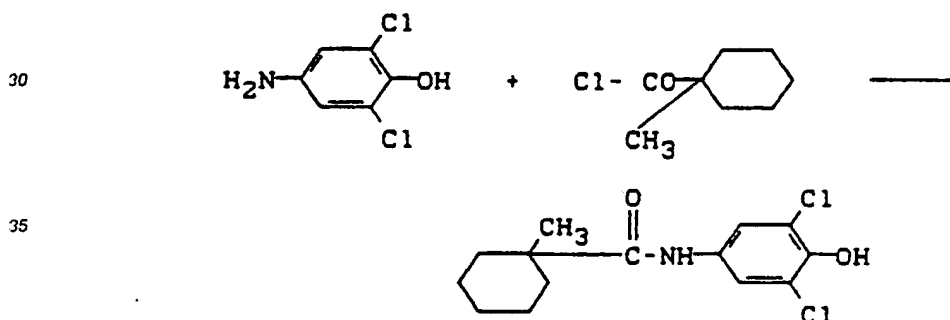
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

20 X für in 1-Stellung durch Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht, welche durch einen weiteren Alkylrest mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen zusätzlich substituiert sind,

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht und

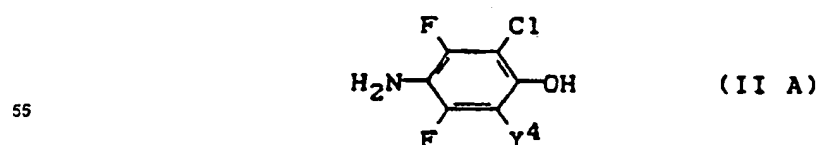
Y¹, Y² und Y³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl stehen.

25 Verwendet man beispielsweise 2,6-Dichlor-4-amino-phenol und 1-Methyl-1-chlorcarbonylcyclohexan als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



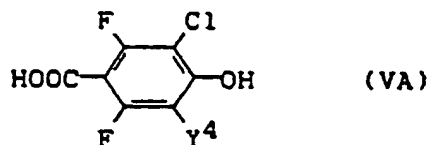
40 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Aminophenole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben die Reste Hal und Y¹ - Y³ die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) gegebenen Bedeutungen. Die Verbindungen sind größtenteils bekannt und nach Analogieverfahren herstellbar (vergl. "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band VI/1c, Phenole, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976, und "Reaktionen der organischen Synthese", Cesare Ferri, S. 81, 89, 91, 97, 118, 120, 122, 124, 126, 128, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978).

45 Die 4-Amino-2-chlor- bzw. -2-brom-6-trifluormethylphenole sind bekannt aus Jp. Kokai Tokkyo Koho Jp 61:126055 und z. B. 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluorphenol aus Zh. Org. Khim. 10(9), 1923-1927 (1974). Die Verbindungen der Formel (II A)

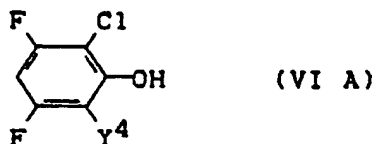


in welcher

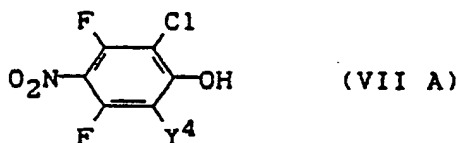
Y⁴ für Fluor oder Chlor steht, sind noch neu und Gegenstand einer eigenen, noch nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung P 3 804 288 und z. B. hergestellt werden aus entsprechenden Hydroxybenzoesäuren der Formel (VA)



durch Decarboxylierung mit anschließender Nitrierung der entstehenden Phenole der Formeln (VI A)



zu den Nitroverbindungen der Formel (VII A)



30 die dann hydriert werden, z. B. mit Wasserstoff und Raney-Nickel, zu den entsprechenden Aminen der Formeln (II A).

Auch die Verbindungen der Formeln (VII A) sind noch neu und Gegenstand der obigen, nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung.

35 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens außerdem benötigten Cycloalkancarbonsäure-Derivate sind durch die Formel (III), in der X für Cycloalkyl steht, allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben die Reste X und Hal¹ die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) gegebenen Bedeutungen. Die Verbindungen sind bekannt und nach Analogieverfahren herstellbar (vergl. Diversi et. al., Synthesis 1971, 258; US 3 674 831; "Reaktionen der organischen Synthese" Cesare Ferri, S. 460, 461, 1978, Georg Thieme Verlag, Stuttgart).

40 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens außerdem benötigten heterocyclischen Carbonsäure-Derivate sind ebenfalls durch die Formel (III), in der X für Heterocyclyl steht, definiert. Die Verbindungen sind bekannt (vergl. DE 1 900 202; DE 2 212 641) und können nach Analogie-Verfahren hergestellt werden.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren wird gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren durchgeführt. Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonat und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylethylat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, aromatische und heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-en, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

50 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man vorzugsweise auf ein Mol Aminophenol der allgemeinen Formel (II) 1 - 2 Mol, insbesondere 1 - 1,4 Mol, der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) ein.

55 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen praktisch alle inerten organischen Verdünnungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petroether, Benzin, Ligroin, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methylisopropyl- und

Methylisobutylketon, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -50°C und 120°C durchgeführt. Bevorzugt wird der Bereich zwischen 0°C und 110°C. Die Umsetzungen werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Extraktion der Produkte mit Toluol oder Methylenchlorid aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsmischung, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen und Destillieren oder sogenanntes "Andestillieren", d. h. längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen, um sie von den letzten flüchtigen Bestandteilen zu befreien, oder durch chromatographische Reinigung über Kieselgel oder z. B. durch Kristallisation. Zur Charakterisierung der Verbindungen dienen Brechungsindex, Schmelzpunkt, R_f-Wert oder Siedepunkt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind für den Gebrauch zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere als Fungizide geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Bakterizide Mittel werden im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae eingesetzt.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;
Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;
Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;
Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;
Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercospora herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen

Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl polyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

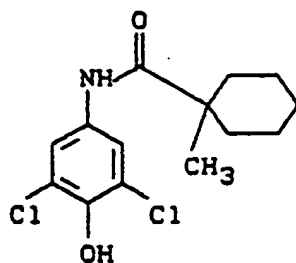
Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

50 Herstellungsbeispiele

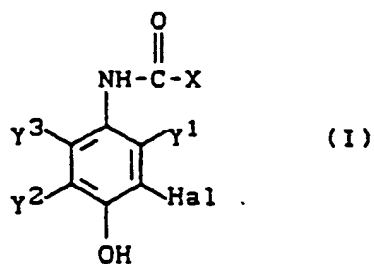
Beispiel 1:



18,5 g (0,085 Mol) 4-Amino-2,6-dichlorphenol werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und zunächst mit 8,6 g (0,085 Mol) Triethylamin, dann bei 0 °C Innentemperatur mit 15 g (0,094 Mol) 1-Methylcyclohexancarbonsäurechlorid versetzt. Man rührt über Nacht bei 20 °C und fügt dann zur Vervollständigung der Reaktion erneut 5 g Carbonsäurechlorid und 2,8 g Triethylamin zur Reaktionsmischung. Nach 2 Stunden wird auf Eis gegossen und der abgesaugte Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Man erhält die obengenannte Verbindung mit dem Schmelzpunkt 140 °C; Ausbeute: 22,3 g (= 87 % der Theorie).

Analog werden die Verbindungen der Formel (I) erhalten:

5

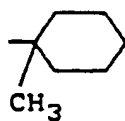


10

Beisp. Nr.	X	Hal	Y ¹	Y ²	Y ³	physikalische Daten
---------------	---	-----	----------------	----------------	----------------	------------------------

15

2



20

3

"

Cl

Cl

H

H

Fp. 141°C

25

4

"

Cl

F

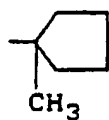
F

F

Fp. 138°C

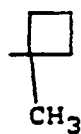
30

5



35

6



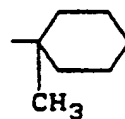
40

7



45

8

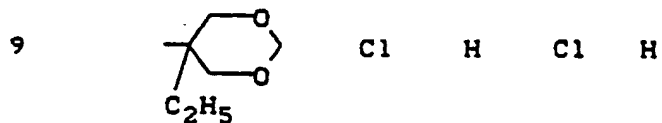


50

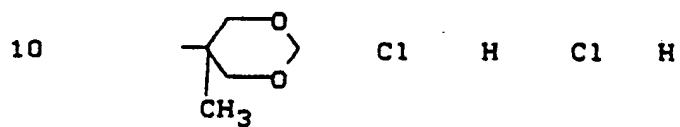
55

Beisp. Nr.	X	Hal	γ^1	γ^2	γ^3	physikalische Daten
---------------	---	-----	------------	------------	------------	------------------------

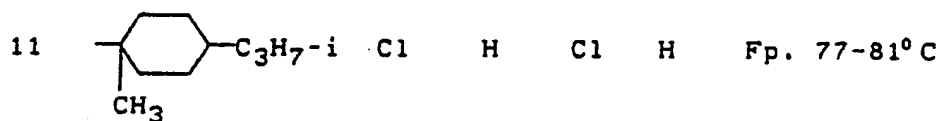
5



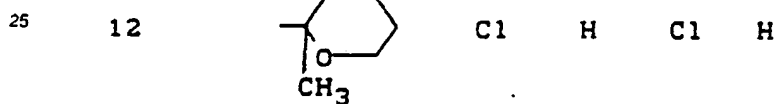
10



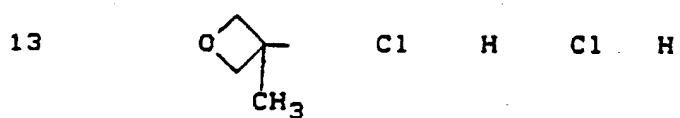
15



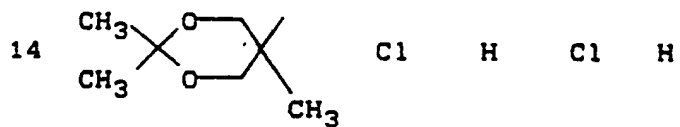
20



25



30



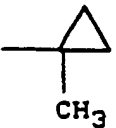

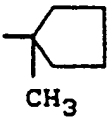
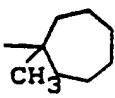
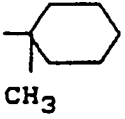
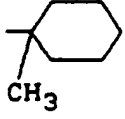
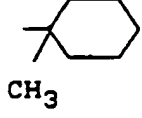
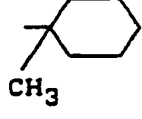
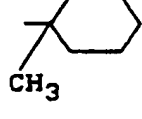
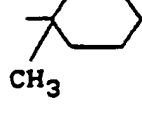
35

40

45

50

55

	Beisp. Nr.	X	Hal	Y ¹	Y ²	Y ³	physikalische Daten
5	15		Cl	Cl	H	H	
10	16		Cl	Cl	H	H	
15	17		Cl	Cl	H	H	
20	18		Cl	Cl	H	H	
25	19		F	Cl	H	F	
30	20		F	F	Cl	F	
35	21		F	F	H	H	
40	22		Br	Br	H	H	
45	23		Cl	F	Cl	F	
50	24		F	Cl	Cl	F	

55

Herstellung der Ausgangsverbindungen

Beispiel A1

3,5-Dichlor-2,6-difluor-4-hydroxybenzoesäure

5

In einer Rührapparatur werden 300 g Kaliumhydroxid, 600 ml Wasser, 15 g Tetrabutylammoniumchlorid und 135 g 3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorbenzotrifluorid vorgelegt und dann für 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird abgekühlt und durch Zutropfen von Salzsäure sauer gestellt. Das Festprodukt wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 93 g mit einem Schmelzpunkt 102 - 105 ° C.

10

Beispiel A2

15 3-Chlor-2,5,6-trifluor-4-hydroxy-benzoesäure

Analog Beispiel A1 werden aus 400 g NaOH, 1200 ml Wasser, 15 g Tetraethylammoniumchlorid und 276 g 3-Chlortetrafluorbenzotrifluorid bei 6-stündigem Erhitzen unter Rückfluß 238 g Produkt erhalten mit einem Schmelzpunkt von 87 - 90 ° C.

20

Beispiel A3

25 2,6-Dichlor-3,5-difluorphenol

50 g 3,5-Dichlor-2,6-difluor-4-hydroxy-benzoesäure und 10 ml Dimethylformamid werden vermischt und erhitzt. Bei 105 - 130 ° C entwickelt sich Kohlendioxid und man läßt bei dieser Temperatur ausreagieren. Anschließend rührt man 200 ml Toluol und danach 80 ml Wasser ein, trennt die Phasen, trocknet die organische Phase und destilliert anschließend. Man erhält 34 g des Produktes mit einem Siedepunkt von 87 - 88 ° C und einem Brechungsindex von n_D^{20} : 1,5310.

30

Beispiel A4

35

Analog Beispiel A3 erhält man 2-Chlor-3,5,6-trifluorphenol, mit einem Siedepunkt 68 - 70 ° C / 20 mbar.

Beispiel A5

40

2,6-Dichlor-3,5-difluor-4-nitro-phenol

In 70 ml Essigsäure werden 20 g 2,6-Dichlor-3,5-difluorphenol vorgelegt und 8 g 98 %ige Salpetersäure zutropft. Anschließend wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, in 150 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Dichlormethans verbleiben 18 g Produkt. Nach GC-Analyse 94 %ig.

45

50 Beispiel A6

2-Chlor-3,5,6-trifluor-4-nitrophenol

Analog Beispiel A5 werden durch Nitrierung aus 28 g 2-Chlor-3,5,6-trifluorphenol 25 g 2-Chlor-3,5,6-trifluor-4-nitrophenol erhalten mit einer Reinheit von 93 % und einem Schmelzpunkt von 107 - 109 ° C.

55

Beispiel A7

2,6-Dichlor-3,5-difluor-4-amino-phenol

18 g 2,6-Dichlor-3,5-difluor-4-nitrophenol werden in 100 ml Methanol in Gegenwart von 1,5 g Raney-Nickel bei 25 - 45 °C mit 30 - 50 bar Wasserstoff bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Filtration wird die Lösung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 13 g Aminophenol (GC-Reinheit 98,4 %); Fp. 151 °C.

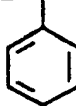
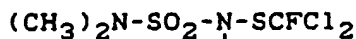
Beispiel A8

2-Chlor-3,5,6-trifluor-4-amino-phenol

Analog Beispiel A7 werden aus 25 g 2-Chlor-3,5,6-trifluor-4-nitro-phenol in 120 ml Methanol und 2 g Raney-Nickel durch Hydrierung 20 g Aminophenol (GC-Reinheit 97 %) erhalten.

Anwendungsbeispiele

Im nachfolgenden Anwendungsbeispiel wird die als Fungizid bekannte Verbindung der Formel A



(A)

N,N-Dimethyl-N-phenyl-N'-(fluordichlormethylthio)-sulfamid [K. H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 141 (1977)] als Vergleichssubstanz verwendet.

Beispiel

Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Lösungsmittel:	4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator:	0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykolether

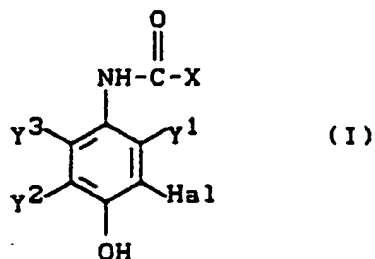
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis cinerea bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten, feuchten Kammer bei 20 °C aufgestellt. 3 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen: 1 und 3.

Claims

1. Substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der allgemeinen Formel (I)



15 in welcher

X für gegebenenfalls Alkyl-substituiertes Cycloalkyl oder einen gegebenenfalls Alkyl-substituierten Heterocyclus steht,

Hal für Halogen steht und

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkyl, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkoxy oder für gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkylthio stehen.

2. Substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide gemäß Anspruch 1, wobei in der allgemeinen Formel (I)

X für gegebenenfalls jeweils ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht, ferner für einen gegebenenfalls ein- bis sechsfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Heterocyclus mit 4 bis 6 Ringgliedern steht, wobei die Ringglieder Kohlenstoffatome und ein oder zwei, gleiche oder verschiedene Sauerstoff- oder Stickstoffatome sind,

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht und

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, für Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit je 1 - 4 Kohlenstoffatomen je geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 1 - 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen stehen.

3. Substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide gemäß Anspruch 1, wobei in der allgemeinen Formel (I)

X für ein- oder zweifach, gleich oder verschieden jeweils durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht, ferner für gegebenenfalls ein- oder zweifach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen jeweils substituiertes Oxetanyl, Oxanyl, Oxolanyl, Dioxanyl oder Dioxolanyl steht,

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen und

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht.

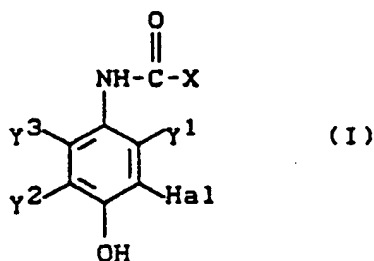
4. Substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel (I)

X für in 1-Stellung durch Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht, wobei jeder Rest durch einen weiteren geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

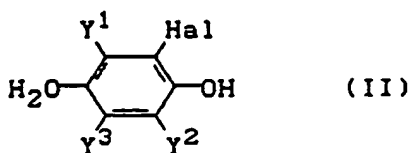
Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht und

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureaniliden der allgemeinen Formel (I)



10
 in welcher
 X für gegebenenfalls Alkyl-substituiertes Cycloalkyl oder einen gegebenenfalls Alkyl-substituierten
 Heterocyclus steht,
 Hal für Halogen steht und
 15 Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls Halogen-substituiertes
 Alkyl, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkoxy oder für gegebenenfalls Halogen-substituiertes Alkylthio
 stehen,
 dadurch gekennzeichnet, daß man Aminophenole der allgemeinen Formel (II)



mit Carbonsäure-Derivaten der Formel (III)



in welchen

30 X, Y¹, Y², Y³ und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Hal¹ für Halogen oder eine gebräuchliche Abgangsgruppe steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder
 Verdünnungsmittels umgesetzt.

35 6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten
 Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilid der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 oder 5.

7. Verwendung von substituierten Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureaniliden der Formel (I) nach
 den Ansprüchen 1 oder 5 zur Bekämpfung von Schädlingen.

8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte
 Cycloalkyl-bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 oder 5 auf Schäd-
 40 linge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man
 substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 oder 5
 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

45

50

55

EUROPEAN PATENT APPLICATION

Application number: 89106818.1

Date of filing: 17.04.89

Int. Cl.⁵: **C07C 103/737, A01N 37/24, A01N 53/00, C07D 319/06, C07D 309/08, C07D 305/08, A01N 43/32, A01N 43/16, A01N 43/20**

Priority: 29.04.88 DE 3814505

Date of publication of application:
02.11.89 Bulletin 89/44

Designated Contracting States:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

Date of deferred publication of the search report:
05.12.90 Bulletin 90/49

Applicant: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Inventor: **Krüger, Bernd-Wieland, Dr.**
Unterboschbach 19

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Inventor: **Sasse, Klaus, Dr.**

Pützweg 13

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Inventor: **Hagemann, Hermann, Dr.**

Kandinsky-Strasse 52

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Inventor: **Marhold, Albrecht, Dr.**

Carl-Duisberg-Strasse 329

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Inventor: **Brandes, Wilhelm, Dr.**

Eichendorffstrasse 3

D-5653 Leichlingen(DE)

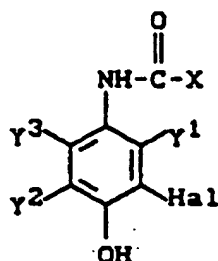
Substituted anilides of the cycloalkyl- or heterocyclyl-carboxylic acids.

Substituierte Cycloalkyl- bzw. Heterocyclyl-carbonsäureanilide der allgemeinen Formel (I)

zung zur Bekämpfung von Schädlingen, vor allem Pilzen.

Die neuen substituierten Cycloalkyl- bzw. Heterocyclylcarbonsäureanilide sind durch die Formel (I) definiert. Sie können nach Analogieverfahren hergestellt werden, z. B. aus geeigneten Aminophenolen mit geeigneten Carbonsäure-Derivaten.

EP 0 339 418 A3



(I)

in welcher

X, Y¹, Y², Y³ und Hal die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben und ihre Verwen-



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 6818

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL4)
X	GB-A-1 255 161 (CIBA-GEIGY) * Beispiel 46; Ansprüche *	1-3,6-9	C 07 C 103/737 A 01 N 37/24
X	EP-A-0 116 409 (SUMITOMO) * Seite 11, Zeilen 12-28; Ansprüche *	1-3,6-9	A 01 N 53/00 C 07 D 319/06 C 07 D 309/08
A	EP-A-0 100 615 (SUMITOMO) * Beispiele; Ansprüche *	1-9	C 07 D 305/08 A 01 N 43/32 A 01 N 43/16
A	EP-A-0 205 271 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) * Beispiele; Ansprüche *	1-9	A 01 N 43/20
A	EP-A-0 052 473 (SUMITOMO) * Beispiele; Ansprüche *	1-9	
A	DE-A-1 900 202 (BAYER) * Beispiel 7; Ansprüche *	1-5	
A	DE-A-1 907 117 (BAYER) * Beispiel 2c; Ansprüche *	1-5	
A	US-A-4 184 867 (PILGRAM et al.) * Beispiele; Ansprüche *	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL4)
			C 07 C 103/00 C 07 D 319/00 C 07 D 309/00 C 07 D 305/00
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		20-09-1990	HELPS I.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			